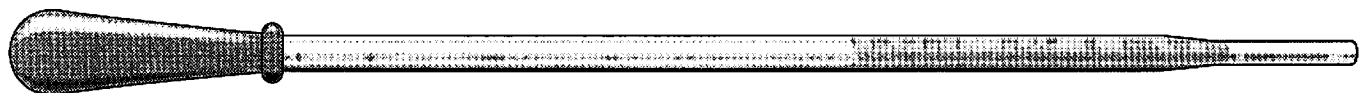


## イオン交換のマイクロスケール実験 III —錯イオンの挙動を目で見る<sup>1)</sup>

Microscale Experiments on the Ion Exchangers. III.  
Experiments Visualizing the Behavior of Complex Ions



### 1 はじめに

前報<sup>2)</sup>で述べたようにセファデックスイオン交換体には、実験教材に適した数多くの特徴がある。ここでは、無色であるため結合しているイオンの色が見やすいという特色を生かした遷移金属錯イオンの教材を紹介する。

以下の実験は、1 ml/注射器に1 mlほどの交換体を入れたカラム<sup>3)</sup>を用いても可能だが、観察のしやすさを優先して、内径8 mmのガラスカラム<sup>3)</sup>と約2 mlの交換体を使用する例について述べる。

### 2 準備

#### (1) 器具:

Na<sup>+</sup>型のSPセファデックス(陽イオン交換体)カラム(SP-Naと略記)、Cl<sup>-</sup>型のQAEセファデックス(陰イオン交換体)カラム(QAE-Clと略記)を各グループに2本ずつ、2種のカラムを混同しないようにSPセファデックスのカラムには青いシールを、QAEセファデックスのカラムには赤いシールを貼っておく。一つの実験が終わったら、再生して次の実験に使う。SPおよびQAEカラムの再生には2 mol/l NaClを使う。再生後十分に純水をカラムに通す。

#### (2) 試薬:

0.05 mol/l CuSO<sub>4</sub>, 0.05 mol/l CoSO<sub>4</sub>, 0.05 mol/l NiCl<sub>2</sub>, 4 mol/l NH<sub>3</sub>, 0.02 mol/l EDTA (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>edta, ただし, H<sub>2</sub>edtaはエチレンジアミンテトラ酢酸を表す)。以上の試薬はSP-Naに使うものなので、びんには青いシールを貼っておく。0.12 mol/l NaCl, 0.10 mol/l HCl, 以上の試薬のビンには赤いシールを貼る。2 mol/l NaCl, 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 純水, 純水およびすべての試薬は、スポイトつきの30 ml/試薬びんに入れ2グループに1セットずつ配付する。

### 3 実験

#### A. SPセファデックスを使って

##### A. 銅(II)錯体の実験

- ① 水を完全に流出させたSPセファデックスの上に、0.05 mol/l CuSO<sub>4</sub> 0.5 mlをのせる。Cu<sup>2+</sup>が結合するためカラムの最上部が薄く色づく。
- ② 純水0.5 mlをカラムに加える。純水が流出したら、

4 mol/l NH<sub>3</sub> 0.5 mlを加える。カラムの上層がアンミン錯イオンの深青色になる。[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>は陽イオンなので、カラムの最上部から動かないのである。

- ③ 純水0.5 mlをカラムに加えた後、0.2 mol/l EDTA 0.5 mlをカラムに加え、銅(II) EDTA 錯体を生成させる。着色したバンドの挙動をよく観察する。生成した陰イオン [Cu(edta)]<sup>2-</sup>は、陽イオン交換体に結合できないのでカラムの下方へ濃青色が広がる。
- ④ 純水を少しずつカラムに加えると、[Cu(edta)]<sup>2-</sup>はカラムから流出する。着色した液はすべて試験管A-1に集める。
- ⑤ 2 mol/l NaClでカラムを再生し、純水を十分に流して洗浄する。

##### B. コバルト(II)錯体の実験

0.05 mol/l CoSO<sub>4</sub>を用いてA.と同様に実験する。①では淡いピンク色の層が観察される。②でアンモニア水を加えると空色に変わる。この色は次第に変化し褐色を帯びてくるので、すぐにEDTA溶液を加える。赤紫色の[Co(edta)]<sup>2-</sup>が生成し、カラムから流出してくる。着色した液はすべて試験管B-1に集める。

##### C. ニッケル(II)錯体の実験

0.05 mol/l NiCl<sub>2</sub>を用いてA.と同様に実験する。①では淡い緑色の層が観察される。②でアンモニア水を加えると青色に変わる。EDTAを加えると、[Ni(edta)]<sup>2-</sup>が生成し色が濃くなり、カラムから流出してくる。

##### D. 混合イオンの実験

0.05 mol/l CuSO<sub>4</sub> 0.4 mlと0.05 mol/l CoSO<sub>4</sub> 0.2 mlを混合すると、ほとんど無色の溶液が得られる。この混合溶液をSP-Naのカラムに加えると、色はさらに認めがたくなる。しかし、EDTA溶液を加えると濃い青紫色のバンドが現れる。これは[Cu(edta)]<sup>2-</sup>と[Co(edta)]<sup>2-</sup>の混合物が生じたため、純水で溶離される。錯イオンが完全に流出するまで純水を加える。着色した液はすべて試験管D-1に集める。

##### E. 過酸化水素による酸化

上のD.で得られたD-1の約4分の3を別の試験管D-2に取る。これに3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.2 mlを加え、沸騰している湯浴(50 ml/コニカルピーカー)で10分加熱し、変化を観察

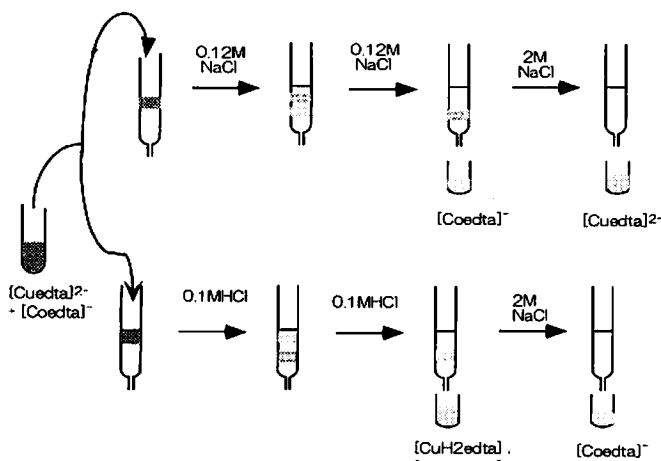


図 QAE-Cl カラムを用いた  $[\text{Cu}(\text{edta})]^{2-}$  と  $[\text{Co}(\text{edta})]^{-}$  の分離 ( $M = \text{mol/l}$ )。

する。D-1 と比較すると、色が著しく濃くなったことがわかる。A-1 及び B-1 についても同様に実験する。 $[\text{Cu}(\text{edta})]^{2-}$  では変化は見られず、 $[\text{Co}(\text{edta})]^{-}$  で色調の変化と色が濃くなる変化が見られることから、過酸化水素により  $[\text{Co}(\text{edta})]^{2-}$  が酸化され  $[\text{Co}(\text{edta})]^{-}$  に変化したことがわかる。

#### ウ. QAE セファデックスによる分離 (図参照)

##### ① NaCl による分離

D-2 ( $[\text{Cu}(\text{edta})]^{2-}$  と  $[\text{Co}(\text{edta})]^{-}$  の混合物) 半分を QAE-Cl に加える。純水 0.5 ml を流した後、0.12 mol/l NaCl を 0.5 ml ずつ加える。赤いバンド (コバルト錯体) と青いバンド (銅錯体) の分離が観察できる。赤い溶液が先端まで達したら試験管に集める。赤い溶液が全部流出したら 2 mol/l NaCl をカラムに加える。青い溶液が先端まで達したら試験管に集める。

##### ② HCl による分離

C-2 の残り半分をもう 1 本の QAE-Cl に加える。純水 0.5 ml を流した後、0.10 mol/l HCl を 0.5 ml ずつ加える。赤いバンドと青いバンドの分離が観察できる。青い溶液が先端まで達したら試験管に集める。青い溶液が全部流出したら 2 mol/l NaCl をカラムに加える。赤い溶液が先端まで達したら試験管に集める。

## 4 考 察

### ア. SP セファデックスを使った実験

これらの実験では、水とイオン、アンミン錯イオン、EDTA 錯イオンの色と電荷 (正負) を示すことができる。実験 B のカラム上のコバルト (II) イオンとアンモニアの反応および観察される色の変化は複雑である。コバルト (II) の水酸化物、アンミン錯体が生成し、また空気中の酸素と反応して  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{O}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$  のような酸素錯体が生成する<sup>3)</sup> ためである。いずれも EDTA 溶液を加えると、EDTA 錯体に変化する。

0.05 mol/l  $\text{CuSO}_4$  0.4 ml と 0.05 mol/l  $\text{CoSO}_4$  0.2 ml を混合すると、ほとんど無色の溶液が得られる。このような現象を通じて目に見える色 (可視光) について考えさせることができる。セファデックス上ではさらに無色に近付くが、EDTA の添加とともに現れる鮮やかな色は驚きを呼び起こす。

### イ. 過酸化水素による酸化

水とコバルト (II) イオンは、過酸化水素によって酸化されないが、アンミン錯イオンや EDTA 錯イオンは容易に酸化される。この実験を通じて、遷移金属イオンがしばしば複数の酸化数をとること、酸化還元電位は配位子により異なることを示すことができる。

### ウ. QAE セファデックスによる分離

$[\text{Cu}(\text{edta})]^{2-}$  と  $[\text{Co}(\text{edta})]^{-}$  の混合物は QAE-Cl のカラムで分離できるが、溶離液によって溶離の順が逆転することが示された。0.12 mol/l NaCl を使うと電荷の違いに応じて  $[\text{Co}(\text{edta})]^{-}$  が  $[\text{Cu}(\text{edta})]^{2-}$  より先に溶離される。 $[\text{Co}(\text{edta})]^{-}$  が流出した後は、短時間で錯体を流出させるために 2 mol/l NaCl を溶離液とする。

0.10 mol/l HCl を加えると置換活性な銅 (II) EDTA 錯体は分解して陽イオンに変わるために陰イオン交換体から流出する。それに対してコバルト (III) 錯体である  $[\text{Co}(\text{edta})]^{-}$  陰イオンは、置換不活性なので酸性溶液中でも分解せず陰イオンのままである。そのため、後から溶離される。

### エ. 本実験の特色

- ① いろいろなイオンの色と電荷を視覚的に捉えることができる。
- ② 遷移金属ならびにその錯体、とくにキレート学習に使うことができる。錯イオン形成と pH、酸化還元電位の変化、置換反応性などについて考えさせることができる。
- ③ イオン交換体の働き、例えば、イオンの正負が区別できること、1 価より 2 価のイオンが結合しやすいことなどを学ぶことができる。

### オ. その他

本実験ではさまざまな溶液を使うので、青と赤のシールで、混同を避けるようにした。また、適切な予習シートや、実験の手順を示す整理シートの使用が効果的である。

## 文 献

- 1) 本報は次の報文の内容を、14 年の実践を経て改良したものである。荻野和子, 化学工業, 40, 507 (1989).
- 2) 荻野和子, 熊野ひろみ, 化学と教育, 50, 584 (2002).  
斎藤一夫, 荻野和子, 板橋英喜, 大槻 勇, 稲辺 良, 早坂孝志, 東海林恵子, 中鉢 豊, 国井恵子, 石山 公, 佐々木真理, 化学教育, 28, 451 (1982); K. Saito, K. Ogino, *J. Chem. Educ.*, 65, 268 (1988).

荻野 和子 Kazuko OGINO

(東北大学医療技術短期大学部名誉教授)

[連絡先] 981-0944 仙台市青葉区子平町 16-30 (自宅)。